

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-130528

(43)Date of publication of application : 18.05.1999

(51)Int.Cl.

C04B 35/46  
H01B 3/12

(21)Application number : 09-298541

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 30.10.1997

(72)Inventor : MURAKAWA SHUNICHI

## (54) DIELECTRIC CERAMIC COMPOSITION AND DIELECTRIC RESONATOR PRODUCED BY USING THE COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a dielectric ceramic composition having high dielectric constant, high Q value and small and stable temperature dependence of dielectric constant by including at least La, Al, Sr and Ti as metallic elements at respectively specific ratios and further including other metallic elements.

SOLUTION: This ceramic composition contains at least La, Al, Sr and Ti as metallic elements at molar ratios satisfying the following formulas  $0.2194 < a = 0.4500$ ,  $0.2194 < b = 0.4500$ ,  $0.1000 = c = 0.4610$  and  $0.1000 = d = 0.4610$  ( $a+b+c+d=1$ ) when the compositional formula of the metallic elements is expressed by  $a\text{La}_2\text{O}_3.b\text{Al}_2\text{O}_3.c\text{SrO}.d\text{TiO}_2$  and further contains  $\geq 7.0$  pts.wt. (in terms of oxide based on 100 pts.wt. of the above main component) of at least one kind of Ce, Nb, Ta, Y, Zr, V, Cr, Mo, W, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Bi, B and Si as subsidiary metallic elements.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 1 3 0 5 2 8

(43) 公開日 平成11年(1999)5月18日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 0 4 B 35/46		C 0 4 B 35/46 C
H 0 1 B 3/12	3 1 9	H 0 1 B 3/12 3 1 9

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 1 1 頁)

(21) 出願番号 特願平9-298541

(22) 出願日 平成9年(1997)10月30日

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地

(72) 発明者 村川 俊一

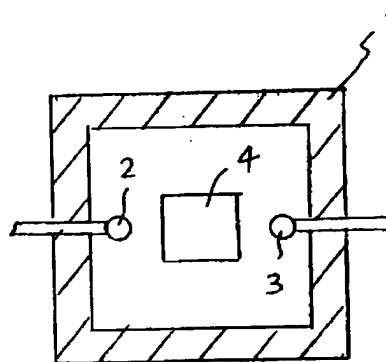
鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式  
会社鹿児島国分工場内

(54) 【発明の名称】 誘電体磁器組成物及びこれを用いた誘電体共振器

(57) 【要約】

【課題】 高周波領域において高い誘電率及び高いQ値を有するとともに、共振周波数の温度係数 $\tau f$ を安定に小さく制御できる誘電体磁器組成物を得る。

【解決手段】 金属元素として少なくともLa, Al, Sr, Tiを含有し、これらの金属元素のモル比による組成式を $aLa_2O_3 \cdot bAl_2O_3 \cdot cSrO \cdot dTiO_2$ と表した時、前記a、b、c、dが、 $0.2194 < a \leq 0.4500$ 、 $0.2194 < b \leq 0.4500$ 、 $0.1000 \leq c \leq 0.4610$ 、 $0.1000 \leq d \leq 0.4610$  (ただし  $a+b+c+d=1$ ) と表される組成範囲内に調整する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】金属元素として少なくともLa、Al、Sr、Tiを含有し、これらの金属元素のモル比による組成式を $aLa_2O_3 \cdot bAl_2O_3 \cdot cSrO \cdot dTiO_2$ と表したとき、前記a、b、c、d、が

$$0.2194 < a \leq 0.4500$$

$$0.2194 < b \leq 0.4500$$

$$0.1000 \leq c \leq 0.4610$$

$$0.1000 \leq d \leq 0.4610$$

(ただし  $a+b+c+d=1$ ) の範囲内の範囲内にある主成分100重量部に対して、金属元素としてCe、Nb、Ta、Y、Zr、V、Cr、Mo、W、Co、Ni、Cu、Zn、Sn、Bi、B、Siのうち少なくとも一種を酸化物換算で7.0重量部以下を含有することを特徴とする誘電体磁器組成物。

【請求項2】金属元素として少なくともLa、Al、Ca、Sr、Tiを含有し、これらの金属元素のモル比による組成式を $aLa_2O_3 \cdot bAl_2O_3 \cdot cCaO \cdot dSrO \cdot eTiO_2$ と表したとき、前記a、b、c、d、eが、

$$0.2194 < a \leq 0.4500$$

$$0.2194 < b \leq 0.4500$$

$$0.0000 \leq c \leq 0.4600$$

$$0.0000 \leq d \leq 0.4600$$

$$0.1000 \leq e \leq 0.4600$$

$$0.1000 \leq c+d \leq 0.4600$$

(ただし  $a+b+c+d+e=1$ ) の範囲内にあることを特徴とする誘電体磁器組成物。

【請求項3】金属元素として少なくともLa、Al、Ca、Sr、Tiを含有し、これらの金属元素のモル比による組成式を $aLa_2O_3 \cdot bAl_2O_3 \cdot cCaO \cdot dSrO \cdot eTiO_2$ と表したとき、前記a、b、c、d、eが、

$$0.2194 < a \leq 0.4500$$

$$0.2194 < b \leq 0.4500$$

$$0.0000 \leq c \leq 0.4600$$

$$0.0000 \leq d \leq 0.4600$$

$$0.1000 \leq e \leq 0.4600$$

$$0.1000 \leq c+d \leq 0.4600$$

(ただし  $a+b+c+d+e=1$ ) の範囲内にある主成分100重量部に対して、金属元素としてMn、Ce、Nb、Ta、Y、Zr、V、Cr、Mo、W、Co、Ni、Cu、Zn、Sn、Bi、B、Si、のうち少なくとも一種を酸化物換算で7.0重量部以下を含有することを特徴とする誘電体磁器組成物。

【請求項4】請求項1乃至3記載の誘電体磁器組成物を、一対の入出力端子間に配置してなる誘電体共振器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、マイクロ波、ミリ

波等の高周波領域において、高いQ値を有する誘電体磁器組成物に関するものであり、例えば、マイクロ波やミリ波などの高周波領域において使用される種々の共振器用材料やMIC用誘電体基板材料、誘電体導波路用材料や積層型セラミックコンデンサ等に用いることができる誘電体磁器組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】誘電体磁器は、マイクロ波やミリ波等の高周波領域において、誘電体共振器、MIC用誘電体基板や導波路等に広く利用されている。そこに要求される特性として(1)誘電体中では波長が $1/\epsilon_r^{1/2}$ に短縮されるので、小型化の要求に対して比誘電率が大きい事、(2)高周波での誘電損失が小さい事、すなわち高Q値であること、(3)共振周波数の温度に対する変化が小さいこと、即ち、比誘電率の温度依存性が小さく且つ安定であること、以上の3つの特性が主として挙げられる。

【0003】従来、この種の誘電体磁器としては、例えば、BaO-TiO<sub>2</sub>系材料、BaO-REO-TiO<sub>2</sub> (但し、REOは希土類元素酸化物)系材料、MgTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub>系材料などの酸化物磁器材料が知られている(例えば、特開昭61-10806号公報、特開昭63-100058号公報、特開昭60-19603号公報等参照)。

## 【0004】

【発明が解決しようとする問題点】しかしながら、BaO-TiO<sub>2</sub>系材料では、比誘電率 $\epsilon_r$ が37~40と高く、Q値は40000と大きい、単一相では共振周波数の温度依存性 $\tau_f$ が0のものが得にくく、組成変化に対する比誘電率及び比誘電率の温度依存性の変化も大きい。そのため、高い比誘電率と低い誘電損失を維持したまま、共振周波数の温度係数 $\tau_f$ を安定に小さく制御することが困難である。

【0005】また、BaO-REO-TiO<sub>2</sub>系材料については、BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系あるいはBaO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系等が知られているが、これらの系では比誘電率 $\epsilon_r$ 40~60と非常に高く、また共振周波数の温度係数 $\tau_f$ が0のものも得られているが、Q値が5000以下と小さい。

【0006】また、MgTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub>系材料ではQ値が30000と大きく、共振周波数の温度係数 $\tau_f$ が0のものも得られているが、比誘電率が16~25と小さい。

【0007】このように、上記のいずれの材料においても高周波用誘電体材料に要求される前記3つの特性を共に充分には満足していない。

【0008】本発明は、上記の欠点に鑑み案出されたもので、比誘電率が大きく、高Q値で、比誘電率の温度依存性が小さく且つ安定である誘電体磁器組成物を提供するものである。

【0009】

【問題を解決するための手段】まず、第1の本発明について説明する。

【0010】本発明者は上記問題に対し、検討を重ねた結果、金属元素として少なくともLa, Al, Sr, Tiを含有し、これらを特定の範囲に調整することによって、比誘電率が大きく、高Q値で、比誘電率の温度依存性が小さく且つ、安定である誘電体磁器組成物が得られることを知見した。

【0011】即ち、本発明の誘電体磁器組成物は、金属元素として少なくともLa, Al, Sr, Tiを含有し、これらの金属元素のモル比による組成式を $aLa_2O_3 \cdot bAl_2O_3 \cdot cSrO \cdot dTiO_2$ と表した時、前記a、b、c、dが、

$$0.2194 < a \leq 0.4500$$

$$0.2194 < b \leq 0.4500$$

$$0.1000 \leq c \leq 0.4610$$

$$0.1000 \leq d \leq 0.4610$$

(ただし  $a+b+c+d=1$ ) と表される組成範囲内に調整することを特徴とする。

【0012】本発明の誘電体磁器組成物は、 $aLa_2O_3 \cdot bAl_2O_3 \cdot cSrO \cdot dTiO_2$ と表した時、これらのa、b、c、dを上記の範囲に限定した理由は以下の通りである。

【0013】即ち、 $0.2194 < a \leq 0.4500$ としたのは、 $a \leq 0.2194$ の場合は $\tau f$ が正に大きくなり、 $\tau f$ の絶対値が30を大きく越えてしまうからであり、 $a > 0.4500$ の場合は、比誘電率が低下し、Q値が20000より低下すると共に $\tau f$ が負に大きくなり、その絶対値が30を越えてしまうからである。特に $0.2200 \leq a \leq 0.3250$ の範囲が好ましい。

【0014】また、 $0.2194 < b \leq 0.4500$ としたのは、 $b \leq 0.2194$ の場合はQ値が20000よりも低下し、 $b > 0.4500$ の場合も、Q値が20000よりも低下するからである。特に $0.2200 \leq b \leq 0.3250$ の範囲が好ましい。

【0015】さらに、 $0.1000 \leq c \leq 0.4610$ としたのは、 $c < 0.1000$ の場合は $\tau f$ が負に大きくなり、その絶対値が30を越えてしまい、 $c > 0.4610$ の場合 $\tau f$ が正に大きくなり、その絶対値が30を越えてしまうからである。特に、 $0.2500 \leq c \leq 0.4000$ の範囲が好ましい。

【0016】また、 $0.1000 \leq d \leq 0.4610$ としたのは、 $d < 0.1000$ の場合は $\tau f$ が負に大きくなり、その絶対値が30を越えてしまうからであり、 $\epsilon_r$ も20以下となり、 $d > 0.4610$ の場合は、 $\tau f$ が正に大きくなり、その絶対値が30を越えてしまい、Q値も20000よりも低下するからである。特に、 $0.2500 \leq d \leq 0.4000$ が好ましい。

【0017】また、本発明は、上記主成分100重量部

に対して、金属元素として、Ce、Nb、Ta、Y、Zr、V、Cr、Mo、W、Co、Ni、Cu、Zn、Sn、Bi、B、Siのうち少なくとも一種を酸化物換算で、7.0重量部以下を含有する誘電体磁器組成物を特徴とする。

【0018】即ち、上記主成分に少なくとも一種の上記金属元素を含有させることによって、 $\epsilon_r$ を変化させずに、 $\tau f$ を0に近づけることができる。また、金属元素の含有量を酸化物換算で7.0重量部以下としたのは、7.0重量部を越えるとQ値が極端に小さくなるためである。これらの中でも、特に、 $CeO_2$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $ZrO_2$ を0.01~4重量部添加すると、無添加の場合より、誘電率、Q値は、ほとんど変化せず、 $\tau f$ が0に近づくため、性能上優れた誘電体磁器を得ることができる。

【0019】次に第2の本発明について説明する。

【0020】本発明者は上記問題に対し、検討を重ねた結果、金属元素として少なくともLa, Al, Ca, Sr, Tiを含有し、これらを特定の範囲に調整することによって、比誘電率が大きく、高Q値で、比誘電率の温度依存性が小さく且つ、安定である誘電体磁器組成物が得られることを知見した。

【0021】即ち、本発明の誘電体磁器組成物は、金属元素として少なくともLa, Al, Ca, Sr, Tiを含有し、これらの金属元素のモル比による組成式を $aLa_2O_3 \cdot bAl_2O_3 \cdot cCaO \cdot dSrO \cdot eTiO_2$ と表した時、前記a、b、c、d、eが、

$$0.2194 < a \leq 0.4500$$

$$0.2194 < b \leq 0.4500$$

$$0.0000 \leq c \leq 0.4600$$

$$0.0000 \leq d \leq 0.4600$$

$$0.1000 \leq e \leq 0.4600$$

$$0.1000 \leq c+d \leq 0.4600$$

(ただし  $a+b+c+d=1$ ) と表される組成範囲内に調整することを特徴とする。

【0022】本発明の誘電体磁器組成物は、 $aLa_2O_3 \cdot bAl_2O_3 \cdot cCaO \cdot dSrO \cdot eTiO_2$ と表した時、これらのa、b、c、d、eを上記の範囲に限定した理由は以下の通りである。

【0023】即ち、 $0.2194 < a \leq 0.4500$ としたのは、 $a \leq 0.2194$ の場合は $\tau f$ が正に大きくなり、 $\tau f$ の絶対値が30を大きく越えてしまうからであり、 $a > 0.4500$ の場合は、比誘電率が低下し、Q値が20000より低下すると共に $\tau f$ が負に大きくなり、その絶対値が30を越えてしまうからである。特に $0.2200 \leq a \leq 0.3250$ の範囲が好ましい。

【0024】また、 $0.2194 < b \leq 0.4500$ としたのは、 $b \leq 0.2194$ の場合はQ値が20000よりも低下し、 $b > 0.4500$ の場合も、Q値が20000よりも低下するからである。特に $0.2200 \leq$

$b \leq 0.3250$ の範囲が好ましい。

【0025】さらに、 $0.0000 \leq c \leq 0.4610$ としたのは、 $c > 0.4610$ の場合 $\tau f$ が正に大きくなり、その絶対値が30を越えてしまうからである。特に、 $0.2500 \leq c \leq 0.4000$ の範囲が好ましい。

【0026】また、 $0.0000 \leq d \leq 0.4600$ としたのは、 $c > 0.4600$ の場合 $\tau f$ が正に大きくなり、その絶対値が30を越えてしまうからである。特に、 $0.2500 \leq d \leq 0.4000$ の範囲が好ましい。

【0027】また、 $0.1000 \leq e \leq 0.4600$ としたのは、 $e < 0.1000$ の場合は $\tau f$ が負に大きくなり、その絶対値が30を越えてしまうからであり、 $\epsilon_r$ も20以下となり、 $e > 0.4600$ の場合は、 $\tau f$ が正に大きくなり、その絶対値が30を越えてしまい、Q値も20000よりも低下するからである。特に、 $0.2500 \leq e \leq 0.4000$ が好ましい。

【0028】さらに、 $0.1000 \leq c+d \leq 0.4610$ としたのは、 $c+d < 0.1000$ の場合や $c+d > 0.4610$ の場合には、Q値が20000よりも低下するからである。特に $0.2000 \leq c+d \leq 0.3500$ が好ましい。

【0029】また、本発明は、上記主成分100重量部に対して、金属元素として、Mn、Ce、Nb、Ta、Y、Zr、V、Cr、Mo、W、Co、Ni、Cu、Zn、Sn、Bi、B、Siのうち少なくとも一種を酸化物換算で、7.0重量部以下を含有する誘電体磁器組成物を特徴とする。

【0030】即ち、上記主成分に少なくとも一種の上記金属元素を含有させることによって、 $\epsilon_r$ を変化させずに、 $\tau f$ を0に近づけることができる。また、金属元素の含有量を酸化物換算で7.0重量部以下としたのは、7.0重量部を越えるとQ値が極端に小さくなるためである。

【0031】上述した第1又は第2の本発明の誘電体磁器組成物は、例えば、以下のようにして作製される。出発原料として、高純度の酸化ランタン、酸化アルミニウム、炭酸ストロンチウム、酸化チタン、及び必要に応じて炭酸カルシウムの各粉末を用いて、所望の割合となるように秤量後、純水を加え、混合原料の平均粒径が $2.0 \mu\text{m}$ 以下となるまで10～30時間、ジルコニアボール等を使用したミルにより湿式混合・粉砕を行う。この混合物を乾燥後、 $1000 \sim 1300^\circ\text{C}$ で2～10時間仮焼し、さらに5重量%のバインダーを加えてから整粒し、得られた粉末を所望の成形手段、例えば、金型プレス、冷間静水圧プレス、押し出し成形等により任意の形状に成形後、 $1500 \sim 1700^\circ\text{C}$ の温度で1～10時間大気中において焼成することにより得られる。

【0032】また、本発明は、上記の誘電体磁器組成物

を一对の入出力端子間に配置して誘電体共振器を構成したことを特徴とする。

【0033】即ち、本発明の誘電体共振器は、例えば、図1にTEモード型共振器を示すように、金属ケース1の両側に入力端子2及び出力端子3を形成し、これらの端子2、3の間に上記したような組成からなる誘電体磁器組成物のセラミックス体4を配置して構成される。このように、TEモード型の誘電体共振器は、入力端子2からマイクロ波が入力され、マイクロ波はセラミックス体4と自由空間との境界の反射によってセラミックス体4内に閉じこめられ、特定の周波数で共振を起こす。この信号が出力端子3と電磁界結合し、出力される。

【0034】また、図示しないが、本発明の誘電体磁器組成物は、TEMモードを用いた同軸形共振器やストリップ線路共振器、TMモードの誘電体磁器共振器、その他の共振器に適用しても良いことは勿論である。

【0035】

【実施例】まず、第1の本発明の実施例を説明する。

【0036】実施例1

出発原料として高純度の酸化ランタン( $\text{La}_2\text{O}_3$ )、酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、炭酸ストロンチウム( $\text{SrCO}_3$ )、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )の各粉末を用いて、それらを表1となるように秤量後、純水を加え、混合原料の平均粒径が $2.0 \mu\text{m}$ 以下となるまで、ミルにより約20時間湿式混合、粉砕を行った。なお、ミルのボールの種類や他の種々の条件により、 $\text{ZrO}_2$ や $\text{SiO}_2$ 、その他の希土類元素の不純物が合計で1重量%以下含有される場合がある。

【0037】この混合物を乾燥後、 $1200^\circ\text{C}$ で2時間仮焼し、さらに約5重量%のバインダーを加えてから整粒し、得られた粉末を約 $1 \text{ ton/cm}^2$ の圧力で円板状に成形し、 $1500 \sim 1700^\circ\text{C}$ の温度で2時間大気中において焼成した。

【0038】得られた磁器の円板部を平面研磨し、アセトン中で超音波洗浄し、 $150^\circ\text{C}$ で1時間乾燥した後、円柱共振器法により測定周波数 $3.5 \sim 4.5 \text{ GHz}$ で比誘電率 $\epsilon_r$ 、Q値、共振周波数の温度係数 $\tau f$ を測定した。Q値は、マイクロ波誘電体において一般に成立する $Q \times \text{測定周波数 } f = \text{一定}$ の関係から $1 \text{ GHz}$ でのQ値に換算した。共振周波数の温度係数 $\tau f$ は、 $-40 \sim 85^\circ\text{C}$ の範囲で測定した。これらの結果を表1に示す。

【0039】表1からも明らかなように、本発明の範囲外の誘電体では、比誘電率又はQ値が低いか、あるいは $\tau f$ の絶対値が30を超えていた。

【0040】これらに対し、本発明により得られた誘電体は、比誘電率が30以上、Q値が25000( $1 \text{ GHz}$ において)以上、 $\tau f$ が $\pm 30 (\text{ppm}/^\circ\text{C})$ 以内の優れた誘電特性が得られることがわかった。

【0041】

【表1】

試料 No	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> b	SrO c	TiO <sub>2</sub> d	比誘電率 $\epsilon_r$	Q値	$\tau f$
1	0.2233	0.2267	0.2731	0.2769	4.0	44000	+3
2	0.2207	0.2303	0.2744	0.2746	4.2	41000	+8
3	0.2195	0.2305	0.2751	0.2749	4.1	40000	+11
4	0.2305	0.2195	0.2555	0.2945	4.0	41500	+8
5	0.2200	0.2500	0.2550	0.2750	3.9	44400	-2
6	0.2250	0.2250	0.2750	0.2750	3.9	50300	+1
7	0.2200	0.2200	0.2905	0.2695	4.0	39000	+4
8	0.2195	0.2195	0.2805	0.2805	3.7	42100	-1
9	0.2195	0.2195	0.4610	0.1000	4.5	43300	+3
10	0.3500	0.3500	0.1500	0.1500	3.0	61000	-28
11	0.2900	0.3100	0.2000	0.2000	3.3	62000	-26
12	0.4500	0.2850	0.1200	0.1450	3.8	42200	-8
13	0.3250	0.4500	0.1050	0.1200	3.1	52500	-22
14	0.4000	0.4000	0.1000	0.1000	3.0	48800	-27
15	0.3555	0.2945	0.1500	0.2000	3.5	40000	-8
16	0.2195	0.2195	0.1000	0.4610	3.5	37700	+8
17	0.2200	0.2300	0.3500	0.2000	4.5	30100	+18
18	0.2350	0.2195	0.2750	0.2705	3.8	49000	-10
19	0.3100	0.3100	0.1900	0.1900	3.4	51800	-20
20	0.2500	0.2500	0.2500	0.2500	3.6	51000	-15
21	0.3300	0.2500	0.1500	0.2700	3.5	40100	-9
22	0.2500	0.3000	0.3500	0.1000	3.3	38500	-2
23	0.3050	0.3000	0.2450	0.1500	3.2	33300	-11
24	0.3500	0.2750	0.2750	0.1000	3.1	25000	-17
25	0.2850	0.2000	0.2570	0.2580	3.5	32300	-3
*26	0.5606	0.2194	0.1400	0.0800	1.7	9750	-55
*27	0.1460	0.1300	0.3600	0.3640	6.0	16000	+100
*28	0.1100	0.1100	0.3900	0.3900	5.7	18000	+130
*29	0.0960	0.1040	0.3500	0.4500	5.5	18500	+91
*30	0.2194	0.1050	0.5540	0.1216	6.8	11000	+89
*31	0.0790	0.0790	0.3900	0.4520	6.7	13500	+75
*32	0.5000	0.1550	0.1700	0.1750	1.9	6500	-110
*33	0.2400	0.4670	0.1450	0.1480	1.3	8100	-98
*34	0.1000	0.1000	0.2450	0.5550	4.7	9200	+78
*35	0.4000	0.4505	0.0595	0.0900	1.7	16500	-61

\*を付けた試料番号は本発明の範囲外のものである。

#### 【0042】実施例2

次に、上記表1中No. 4、20の組成物を主組成として、表2、3に示す種々の酸化物を添加した。なお、出発原料としては、炭化物、水酸化物等のように、酸化することで金属酸化物になる化合物を用いても良い。

【0043】その後、実施例1と同様にして得られた焼結体の比誘電率 $\epsilon_r$ 、Q値、共振周波数の温度係数 $\tau f$ を測定した。

【0044】結果を表2、3に示すように、7.0重量部以下の金属酸化物を含有させたものは、 $\epsilon_r$ を変化させずに $\tau f$ を0に近づけることができ、Q値の低下も使用できる程度であることがわかる。ただし、含有量が、7.0重量部を越えるとQ値が25000以下となることから、含有量は7.0重量部以下とすれば良い。

#### 【0045】

#### 【表2】

試料 No	主成分の 組成	添加物		特 性		
		成分	添加量 (重量部)	$\epsilon r$	Q値	$\tau f$
36	No. 20	$CeO_2$	0. 1	3 6	5 0 5 0 0	- 1 4
37			2. 0	3 6	4 9 8 0 0	- 1 2
38			7. 0	3 6	4 7 1 0 0	- 8
*39			7. 5	3 5	2 4 0 0 0	- 2
40	No. 4	$Nb_2O_5$	0. 1	4 0	4 1 5 0 0	+ 7
41			2. 0	4 0	3 9 8 0 0	+ 5
42			7. 0	4 0	3 4 5 0 0	+ 1
*43			7. 5	3 9	2 4 2 0 0	- 1
44	No. 4	$Ta_2O_5$	0. 1	4 0	4 1 5 0 0	+ 6
45			2. 0	4 0	3 8 2 0 0	+ 5
46			7. 0	4 0	3 7 4 0 0	+ 2
47			7. 5	4 0	2 4 8 0 0	- 1
48	No. 20	$Y_2O_3$	0. 1	3 6	4 9 1 0 0	- 6
49			2. 0	3 6	3 7 2 0 0	- 4
50			7. 0	3 6	2 7 7 0 0	- 1
*51			7. 5	3 3	1 8 0 0 0	- 1
52	No. 20	$ZrO_2$	0. 1	3 6	5 0 0 0 0	- 1 2
53			2. 0	3 6	4 9 5 0 0	- 1 0
54			7. 0	3 6	3 2 0 0 0	+ 1
*55			7. 5	3 7	2 4 7 0 0	+ 1
56	No. 4	$V_2O_5$	0. 1	4 0	4 0 2 0 0	+ 8
57			2. 0	4 0	3 7 5 0 0	+ 4
58			7. 0	4 0	2 9 9 0 0	+ 1
*59			7. 5	4 0	2 4 4 0 0	+ 1
60	No. 4	$Cr_2O_3$	0. 1	4 0	4 0 0 0 0	+ 7
61			2. 0	4 0	3 1 0 5 0	+ 5
62			7. 0	4 0	2 6 5 0 0	+ 2
*63			7. 5	4 0	2 0 3 0 0	+ 1
64	No. 4	$MnO_2$	0. 1	4 0	4 0 2 0 0	+ 7
65			2. 0	4 0	3 1 1 0 0	+ 6
66			7. 0	3 9	2 6 3 0 0	+ 4
*67			7. 5	3 8	4 3 4 0 0	+ 4
68	No. 4	$WO_3$	0. 1	4 0	3 9 2 0 0	+ 5
69			2. 0	4 0	3 2 0 0 0	+ 2
70			7. 0	4 0	2 5 7 5 0	+ 1
*71			7. 5	3 9	1 9 8 0 0	+ 1

\* は本発明の範囲外である。

【 0 0 4 6 】

【 表 3 】

試料 No	主成分の 組成	添加物		特 性		
		成分	添加量 (重量部)	$\epsilon r$	Q値	$\tau f$
72	No. 20	$\text{Co}_2\text{O}_3$	0. 1	36	50850	-13
73			2. 0	36	48100	-10
74			7. 0	36	28800	-7
*75			7. 5	36	21200	-7
76	No. 4	$\text{NiO}$	0. 1	40	40000	+8
77			2. 0	40	32000	+6
78			7. 0	40	26200	+2
*79			7. 5	41	23100	+1
80	No. 4	$\text{CuO}$	0. 1	40	39700	+7
81			2. 0	40	31000	+6
82			7. 0	40	27500	+5
*83			7. 5	40	22000	+5
84	No. 4	$\text{ZnO}$	0. 1	40	41000	+8
85			2. 0	40	37200	+5
86			7. 0	40	31000	+2
*87			7. 5	40	24400	+2
88	No. 20	$\text{SnO}_2$	0. 1	36	49800	-12
89			2. 0	36	47000	-10
90			7. 0	36	31000	-3
*91			7. 5	36	22200	-2
92	No. 4	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	0. 1	40	40200	+5
93			2. 0	40	31000	+2
94			7. 0	40	28100	+1
*95			7. 5	40	21000	+1
96	No. 4	$\text{B}_2\text{O}_3$	0. 1	40	39800	+7
97			2. 0	40	32000	+3
98			7. 0	40	28150	+1
*99			7. 5	40	24400	+1
100	No. 20	$\text{SiO}_2$	0. 1	36	50000	-14
101			2. 0	36	42000	-10
102			7. 0	36	32000	-9
*103			7. 5	36	23300	-8

\*は本発明の範囲外である。

【0047】次に、第2の本発明の実施例を説明する。

### 【0048】実施例3

出発原料として高純度の酸化ランタン ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )、酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ )、炭酸ストロンチウム ( $\text{SrCO}_3$ )、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) の各粉末を用いて、それらを表4となるように秤量後、純水を加え、混合原料の平均粒径が  $2.0\mu\text{m}$  以下となるまで、ミルにより約20時間湿式混合、粉碎を行った。なお、ミルのボールの種類や他の種々の条件により、 $\text{ZrO}_2$  や  $\text{SiO}_2$ 、その他の希土類元素の不純物が合計で1重量%以下含有される場合がある。

【0049】この混合物を乾燥後、 $1200^\circ\text{C}$  で2時間仮焼し、さらに約5重量%のバインダーを加えてから整粒し、得られた粉末を約  $1\text{ton}/\text{cm}^2$  の圧力で円板状に成形し、 $1500\sim 1700^\circ\text{C}$  の温度で2時間大気中において焼成した。

【0050】得られた磁器の円板部を平面研磨し、アセトン中で超音波洗浄し、 $150^\circ\text{C}$  で1時間乾燥した後、円柱共振器法により測定周波数  $3.5\sim 4.5\text{GHz}$  で比誘電率  $\epsilon r$ 、Q値、共振周波数の温度係数  $\tau f$  を測定した。Q値は、マイクロ波誘電体において一般に成立する  $Q\text{値} \times \text{測定周波数} f = \text{一定}$  の関係から  $1\text{GHz}$  でのQ値に換算した。共振周波数の温度係数  $\tau f$  は、 $-40\sim 85^\circ\text{C}$  の範囲で測定した。これらの結果を表4に示す。

【0051】表4からも明らかなように、本発明の範囲外の誘電体では、比誘電率又はQ値が低い、あるいは  $\tau f$  の絶対値が30を超えていた。

【0052】これらに対し、本発明により得られた誘電体は、比誘電率が30以上、Q値が25000 ( $1\text{GHz}$  において) 以上、 $\tau f$  が  $\pm 30$  ( $\text{ppm}/^\circ\text{C}$ ) 以内の優れた誘電特性が得られることがわかった。

【0053】

【表4】



No	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> b	CaO c	SrO d	TiO <sub>2</sub> e	c+d	$\epsilon_r$	Q f	$\tau f$
201	0.2233	0.2267	0.0000	0.2731	0.2769	0.2731	40	44000	+3
202	0.3500	0.2945	0.1055	0.0500	0.2000	0.1500	35	37600	-5
203	0.2850	0.2200	0.1570	0.1000	0.2380	0.2570	35	30000	-2
204	0.2200	0.2300	0.0000	0.3500	0.2000	0.3500	45	30100	+18
205	0.3100	0.1500	0.2000	0.1450	0.1950	0.3450	32	50890	-15
206	0.2195	0.2195	0.2420	0.2180	0.1000	0.4600	44	42700	+5
207	0.2900	0.3100	0.1000	0.1000	0.2000	0.2000	33	59900	-23
208	0.2500	0.2500	0.1500	0.1000	0.2500	0.2500	36	47650	-12
209	0.2305	0.2195	0.0500	0.2055	0.2945	0.2555	39	39600	+9
210	0.2200	0.2500	0.0000	0.2550	0.2750	0.2550	39	44400	-2
211	0.3250	0.2195	0.2305	0.1050	0.1200	0.3355	30	48700	-17
212	0.2200	0.3500	0.1630	0.0000	0.2670	0.1630	41	33000	+14
213	0.3000	0.3000	0.0000	0.2000	0.2000	0.2000	30	62300	-26
214	0.2400	0.2000	0.2222	0.0778	0.2600	0.3000	31	60200	-22
215	0.2350	0.2200	0.0500	0.2250	0.2705	0.2750	38	45600	-6
216	0.3250	0.3250	0.2500	0.0000	0.1000	0.2500	35	43500	-9
217	0.2200	0.2200	0.4600	0.0000	0.1000	0.4600	32	45600	-6
218	0.2200	0.2195	0.0000	0.4600	0.1005	0.4600	33	48600	-8
219	0.2500	0.3000	0.1500	0.2000	0.1000	0.3500	33	38000	-1
220	0.2195	0.2205	0.0000	0.1000	0.4600	0.1000	35	37000	+8
*221	0.4000	0.4505	0.0000	0.0595	0.0900	0.0595	17	16500	-61
*222	0.2000	0.2000	0.4650	0.1000	0.0350	0.5650	57	10500	+74
*223	0.1400	0.1300	0.2595	0.0100	0.4605	0.2695	41	2510	+59
*224	0.1000	0.1000	0.0000	0.2500	0.5500	0.2500	47	94500	+77
*225	0.2194	0.1050	0.0000	0.5540	0.1216	0.5540	68	11000	+89

\*を付けた試料番号は本発明の範囲外の物である。

#### 【0054】実施例4

次に、上記表4中No. 208、211の組成物を主組成として、表5、6に示す種々の酸化物を添加した。なお、出発原料としては、炭化物、水酸化物等のように、酸化することで金属酸化物になる化合物を用いても良い。

【0055】その後、実施例3と同様にして得られた焼結体の比誘電率 $\epsilon_r$ 、Q値、共振周波数の温度係数 $\tau f$ を測定した。

【0056】結果を表5、6に示すように、7.0重量部以下の金属酸化物を含有させたものは、 $\epsilon_r$ を変化させずに $\tau f$ を0に近づけることができ、Q値の低下も使用できる程度であることがわかる。ただし、含有量が、7.0重量部を越えるとQ値が25000以下となることから、含有量は7.0重量部以下とすれば良い。

#### 【0057】

##### 【表5】

試料 No.	主成分の 組成	添加物		特 性		
		成分	添加量 (重量部)	$\varepsilon r$	Q 値	$\tau f$
226	No. 208	$MnO_2$	0. 1	36	49700	-11
227			2. 0	36	48600	-10
228			7. 0	36	47800	-8
*229			7. 5	37	22000	-6
230	No. 208	$CeO_2$	0. 1	36	45500	-12
231			2. 0	36	42600	-10
232			7. 0	36	41100	-8
*233			7. 5	35	22500	-2
234	No. 211	$Nb_2O_5$	0. 1	30	46500	-15
235			2. 0	30	43800	-11
236			7. 0	30	41500	-10
*237			7. 5	30	21200	-9
238	No. 211	$Ta_2O_5$	0. 1	30	46700	-16
239			2. 0	30	45500	-14
240			7. 0	30	43800	-13
*241			7. 5	30	21470	-12
242	No. 208	$Y_2O_3$	0. 1	36	43800	-12
243			2. 0	36	39800	-12
244			7. 0	36	35230	-10
*245			7. 5	33	15000	-8
246	No. 208	$ZrO_2$	0. 1	36	45800	-12
247			2. 0	36	42300	-12
248			7. 0	36	35600	-10
*249			7. 5	37	21600	-5
250	No. 211	$V_2O_5$	0. 1	30	45300	-15
251			2. 0	30	43780	-14
252			7. 0	30	37210	-12
*253			7. 5	28	21360	-9
254	No. 211	$Cr_2O_3$	0. 1	30	42870	-15
255			2. 0	30	38920	-14
256			7. 0	30	34500	-13
*257			7. 5	28	21100	-13
258	No. 211	$MoO_3$	0. 1	30	43100	-16
259			2. 0	30	39500	-15
260			7. 0	30	35300	-14
*261			7. 5	28	23100	-14

\*を付けた試料番号は本発明の範囲外の物である。

試料 No.	主成分の 組成	添加物		特 性		
		成分	添加量 (重量部)	$\epsilon r$	Q値	$\tau f$
262	No. 211	WO <sub>3</sub>	0.1	30	45200	-16
263			2.0	30	39900	-16
264			7.0	30	35950	-15
*265			7.5	30	21400	-15
266	No. 208	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.1	36	45370	-10
267			2.0	36	41100	-9
268			7.0	36	36600	-8
*269			7.5	36	19900	-7
270	No. 211	NiO	0.1	30	44800	-16
271			2.0	30	40500	-15
272			7.0	30	38600	-13
*273			7.5	29	21500	-9
274	No. 211	CuO	0.1	30	45800	-15
275			2.0	30	42700	-12
276			7.0	30	39700	-10
*277			7.5	30	24000	-8
278	No. 211	ZnO	0.1	30	43300	-15
279			2.0	30	39800	-13
280			7.0	30	36900	-12
*281			7.5	30	23600	-12
282	No. 208	SnO <sub>2</sub>	0.1	36	45400	-11
283			2.0	36	42000	-10
284			7.0	36	37000	-8
*285			7.5	36	23800	-5
286	No. 211	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	30	44200	-16
287			2.0	30	42700	-14
288			7.0	30	39500	-11
*289			7.5	31	23100	-9
290	No. 211	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	30	46300	-15
291			2.0	30	41000	-12
292			7.0	30	37900	-11
*293			7.5	30	22100	-10
294	No. 208	SiO <sub>2</sub>	0.1	36	46000	-11
295			2.0	36	43100	-10
296			7.0	36	39800	-9
*297			7.5	36	21700	-8

\*を付けた試料番号は本発明の範囲外の物である。

#### 【0059】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明によれば、金属元素として少なくともLa, Al, Sr, Tiを含有し、これらの金属元素のモル比による組成式を $aLa_2O_3 \cdot bAl_2O_3 \cdot cSrO \cdot dTiO_2$ と表した時、前記a、b、c、dが、

$$0.2194 < a \leq 0.4500$$

$$0.2194 < b \leq 0.4500$$

$$0.1000 \leq c \leq 0.4610$$

$$0.1000 \leq d \leq 0.4610$$

(ただし  $a+b+c+d=1$ ) と表される組成範囲内に調整して誘電体磁器組成物を得ることによって、高周波領域において高い誘電率及び高いQ値を有するとともに、共振周波数の温度係数 $\tau f$ を安定に小さく制御することができた。

【0060】また、本発明によれば、上記主成分100重量部に対し、金属元素として、Ce、Nb、Ta、

Y、Zr、V、Cr、Mo、W、Co、Ni、Cu、Zn、Sn、Bi、B、Siのうち少なくとも一種を酸化物換算で7.0重量部以下を含有することにより、 $\tau f$ が0付近にすることができる。

【0061】また、本発明によれば、金属元素として少なくともLa, Al, Sr, Tiを含有し、これらの金属元素のモル比による組成式を $aLa_2O_3 \cdot bAl_2O_3 \cdot cSrO \cdot dTiO_2$ と表した時、前記a、b、c、d、eが、

$$0.2194 < a \leq 0.4500$$

$$0.2194 < b \leq 0.4500$$

$$0.0000 \leq c \leq 0.4600$$

$$0.0000 \leq d \leq 0.4600$$

$$0.1000 \leq e \leq 0.4600$$

$$0.1000 \leq c+d \leq 0.4600$$

(ただし  $a+b+c+d=1$ ) と表される組成範囲内に調整して誘電体磁器組成物を得ることによって、高周

波領域において高い誘電率及び高いQ値を有するとともに、共振周波数の温度係数 $\tau f$ を安定に小さく制御することができた。

【0062】また、本発明によれば、上記主成分100重量部に対し、金属元素として、Mn、Ce、Nb、Ta、Y、Zr、V、Cr、Mo、W、Co、Ni、Cu、Zn、Sn、Bi、B、Siのうち少なくとも一種を酸化物換算で7.0重量部以下を含有することにより、 $\tau f$ を0付近にすることができる。

【0063】それにより、本発明の誘電体磁器組成物は、例えば、自動車電話、コードレステレホン、パーソナル無線機、衛星放送受信機等の装置において、マイク

ロ波やミリ波領域において使用される共振器用材料やMIC用誘電体基板材料、誘電体導波線路、誘電体アンテナ、その他の各種電子部品等に好適に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の誘電体共振器を示す概略図である。

【符号の説明】

1：金属ケース

2：入力端子

3：出力端子

4：セラミックス体

【図1】

